

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 247 568 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
09.10.2002 Patentblatt 2002/41

(51) Int Cl.7: **B01J 13/02, B01J 13/10,  
B01J 13/20**

(21) Anmeldenummer: 01108374.8

(22) Anmeldetag 03.04.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder **Primacare S.L., c/o Cognis Iberica S.L.**  
**08040 Barcelona (ES)**

(72) Erfinder

• **Viladot Petit, Josep-Lluís**  
**08018 Barcelona (ES)**

• **De Moragas, Maria**

**08310 Argentona (Barcelona) (ES)**

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd, Dr.**

**c/o Cognis Deutschland GmbH,**

**CRT-IP,**

**Postfach 13 01 64**

**40551 Düsseldorf (DE)**

(54) **Mikrokapseln (XIII)**

(57) Vorgeschlagen werden neue Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bestehend aus einer doppelten Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, die dadurch erhältlich sind dass man

(a1) aus Wirkstoffen und wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen eine O/W-Emulsion herstellt,

(a2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und

(a3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Poly(meth)acrylatlösung versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird.

oder

(b1) aus Wirkstoffen und wässrigen Poly(meth)acrylatlösungen eine O/W-Emulsion herstellt,

(b2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und

(b3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird.

EP 1 247 568 A1

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung befindet sich auf den Gebieten der Kosmetik bzw. Pharmazie sowie der Textilausrüstungsmittel und betrifft neue Mikrokapseln, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in der Kosmetik und Textiltechnik.

**Stand der Technik**

[0002] Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 mm verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden geschmolzene Wachse in einer Matrix aufgenommen ("microsponge"), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi Arabicum, Agar-Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteinhydrolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

[0003] Beispiele für Mikrokapseln des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) : *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide).

[0004] In diesem Zusammenhang sei auch auf die deutsche Patentanmeldung DE 19712978 A1 (Henkel) hingewiesen, aus der Chitosanmikrosphären bekannt sind, die man erhält, indem man Chitosane oder Chitosanderivate mit Ölkörpern vermischt und diese Mischungen in alkalisch eingestellte Tensidlösungen einbringt. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 19756452 A1 (Henkel) ist ferner auch die Verwendung von Chitosan als Verkapselungsmaterial für Tocopherol bekannt. Chitosanmikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patentanmeldungen der Patentanmelderin [WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929]. Man unterscheidet dabei im wesentlichen die beiden folgenden Verfahren:

(1) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens ein Wachs enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man

- (a) aus Gelbildnern, Chitosanen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (c) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymeren vom Typ der Polyalginate oder anionischen Chitosanderivate behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

(2) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens ein Wachs enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man

- (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren vom Typ der Polyalginate oder anionischen Chitosanderivate und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (c) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

[0005] Die Mikrokapseln des Stands der Technik sind jedoch nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Insbesondere erweisen sich die Kapseln als zu weich und insbesondere in der Hitze zu leicht verformbar, so dass der Wirkstoff zu rasch freigesetzt wird.

[0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, Mikrokapseln mit den bekannten vorteilhaften Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, die jedoch über eine härtere Schale und verbesserte Resistenz gegenüber Wasser und Wärme verfügen.

### Beschreibung der Erfindung

[0007] Gegenstand der Erfindung sind Vorgeschnitten neue Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bestehend aus einer doppelten Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, die dadurch erhältlich sind, dass man

(a1) aus Wirkstoffen und wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen eine O/W-Emulsion herstellt,  
(a2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und  
(a3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Poly(meth)acrylatlösung versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird,

oder

(b1) aus Wirkstoffen und wässrigen Poly(meth)acrylatlösungen eine O/W-Emulsion herstellt,  
(b2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und  
(b3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird.

[0008] Im ersten Schritt reagieren die anionischen Polymeren bzw. Polyacrylate mit dem Chitosan zu einer inneren Hüllmembran ab, die den Wirkstoff einschließt. Im zweiten Schritt reagiert dann nicht umgesetzte Aminogruppen des Chitosans mit den Polyacrylaten bzw. den anderen anionischen Polymeren unter Ausformung der äußeren Hülle, so dass ein Kapsel mit zwei hüllen entsteht. Diese neuen Mikrokapseln verfügen über verbesserte mechanische Eigenschaften. Sie werden weniger leicht von Wasser ausgewaschen, sind belastbarer und erweichen auch bei 40 °C nur langsam, was zusammengenommen in einer deutlich verzögerten Freisetzung der verkapselten Wirkstoffe resultiert.

[0009] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bestehend aus einer doppelten Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, bei dem man

(a1) aus Wirkstoffen und wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen eine O/W-Emulsion herstellt,  
(a2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und  
(a3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Poly(meth)acrylatlösung versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird,

oder

(b1) aus Wirkstoffen und wässrigen Poly(meth)acrylatlösungen eine O/W-Emulsion herstellt,  
(b2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und  
(b3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird.

### Wirkstoffe

[0010] Die Auswahl der Wirkstoffe, die in den neuen Mikrokapseln eingeschlossen sind, ist an sich unkritisch. Vorzugsweise handelt es sich um Stoffe, die erst durch mechanische Zerstörung der Mikrokapseln freigesetzt werden. In diesen Fällen kommt den Mikrokapseln die Aufgabe zu, den Kontakt zwischen äußerer Umgebung und Wirkstoff und damit eine chemische Reaktion bzw. einen Abbau zu verhindern. Es kann es sein, dass die in der Kapsel eingeschlossenen Stoffe überhaupt nicht freigesetzt werden sollen und ausschließlich dem Zweck dienen, der Zubereitung ein ästhetisches Äußeres zu verleihen; dies trifft beispielsweise vielfach für Farbstoffe zu. Es ist natürlich klar, dass diese Einsatzformen auch nebeneinander bestehen können. Insbesondere ist es möglich, beispielsweise einen Duftstoff für

die spätere Freisetzung zusammen mit einem Farbpigment zu verkapseln, welches der Kapsel ein besonderes Aussehen verleiht

#### Wirkstoffe für kosmetische oder pharmazeutische Anwendungen

[0011] Typische Beispiele für Wirkstoffe, wie sie im Bereich der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt werden sind Tenside, kosmetische Öle, Perglanzwachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Vitamine, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Parfümöle, Aromen und Farbstoffe.

##### > Tenside

[0012] Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Monound Dialkylsulfosuccinamate, Sulfoinglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycol-etherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefin-sulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

##### > Kosmetische Öle

[0013] Als kosmetische Öle kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylrucate, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylrucate, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylrucate, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylolcat, Behenylbehenat, Behenylrucate, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucate. Daneben eignen sich Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder un-

5 symmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

#### 10 > Perlglanzwachse

[0014] Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlen-

15 stoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fetteher und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

#### 20 > Stabilisatoren

[0015] Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

#### 25 > Biogene Wirkstoffe

[0016] Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Retinylpalmitat, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, Menthol, Teebaumöl, AHA-Säuren, Kojisäure, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und

30 Vitaminkomplexe zu verstehen.

#### > Deodorantien und Antischuppenmittel

[0017] Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm

35 riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren.

[0018] Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-

40 Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-ndecylamid.

[0019] Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hy-

45 dagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

50

[0020] Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B.

55

Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcyclopentylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamilglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evermyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

**[0021]** Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2. Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle, synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder öllösliche Parfümöle sein.

**[0022]** Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox, Ketokonazol und Zinkpyrethion eingesetzt werden.

#### > UV-Lichtschutzfaktoren und Antioxidantien

**[0023]** Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen: 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidenornorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexyl-ester, 4-Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäure-amylolester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropyl-ester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylolester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Diäthyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

**[0024]** Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage: 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze. Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4-tert-Butyl-phenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoyl-methan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion sowie E-naminverbindungen, wie be-

schrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UVB-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden als verkapselte Wirkstoffe bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

[0025] Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D, L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-Eacetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajarsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

#### 40 > Konservierungsmittel

[0026] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhibitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

#### 50 > Parfümöle und Farbstoffe

[0027] Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffver-

bindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxyd, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

**[0028]** Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Wirkstoffe können auch ausschließlich aus ästhetischen Gründen in den Kapseln enthalten und nicht für eine kontrollierte Freigabe vorgesehen sein.

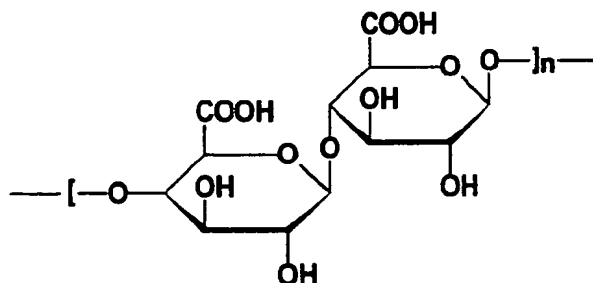
#### Wirkstoffe für Anwendungen im Textilbereich

**[0029]** Ein zweiter Einsatzbereich der neuen Mikrokapseln besteht in der Ausrüstung von Textilien. Der besondere Vorteil liegt hier darin, dass die Kapseln bei deutlich höheren Temperaturen erweichen und das Flammenschutzmittel nicht zu früh freisetzen. Typische Beispiele für geeignete Wirkstoffe sind alle Arten von Flammenschutzmitteln, also Metalloxide, wie z.B. Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid oder Antimon(III)oxid, organische Halide, wie z.B. Tetrabrombisphenol A oder Decabromodiphenyloxid sowie insbesondere organische Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphat (TPP), Tricresylphosphat (TCP), Cresyldiphenylphosphat (CDP) oder Tetraphenyldiphenylphosphat. Die Mittel werden vorzugsweise mit Teilchengrößen im Bereich von 0,1 bis 5 mm eingesetzt.

**[0030]** In Summe werden die Wirkstoffe in solchen Mengen eingesetzt, dass ihr Anteil an den fertigen Mikrokapseln üblicherweise 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 und insbesondere 8 bis 10 Gew.-% beträgt.

#### Alginate und Carboxymethylcellulosen

**[0031]** Die Alginate und/oder Carboxymethylcellulosen haben die Aufgabe, mit den Chitosanen die inneren Membranen zu bilden. Für diesen Zweck eignen sich vorzugsweise Salze der Alginsäure. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:



Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginat liegt im Bereich von 150.000 bis 250.000. Dabei sind als Salze der Alginsäure sowohl deren vollständige als auch deren partiellen Neutralisationsprodukte zu verstehen, insbesondere die Alkalisalze und hierunter vorzugsweise das Natriumalginat ("Algin") sowie die Ammonium- und Erdalkalisalze. besonders bevorzugt sind Mischalginat, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginat. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kommen für diesen Zweck auch Carboxymethylcellulosen

in Frage, insbesondere solche, die als übliche Waschmittelzusatzstoffe bereits im Handel erhältlich sind. In der Regel werden die Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen in solchen Mengen eingesetzt, dass ihr Anteil an den fertigen Mikrokapseln 20 bis 40, vorzugsweise 25 bis 35 und insbesondere um die 30 Gew.-% beträgt.

## 5 Emulgatoren

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Wirkstoffe und Alginat bzw. Carboxymethylcellulosen gemeinsam mit Emulgatoren eingesetzt, um die Bildung der O/W-Emulsionen zu unterstützen. Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- 15 > Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;

20 > Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;

25 > Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

> Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

> Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;

> Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;

> Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE 1165574 PS und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.

30 > Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;

> Wollwachsalkohole;

> Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;

> Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;

35 > Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1, TR-2) von Goodrich;

> Polyalkylenglycole sowie

> Glycerincarbonat.

### > Ethylenoxidanlagerungsprodukte

40 [0033] Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 2024051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

### > Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

50 [0034] Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglykoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

### > Partialglyceride

[0035] Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearin-

säurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

#### ► Sorbitanester

**[0036]** Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

#### ► Polyglycerinester

**[0037]** Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

#### ► Anionische Emulgatoren

**[0038]** Typische anionische Emulgatoren sind aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure.

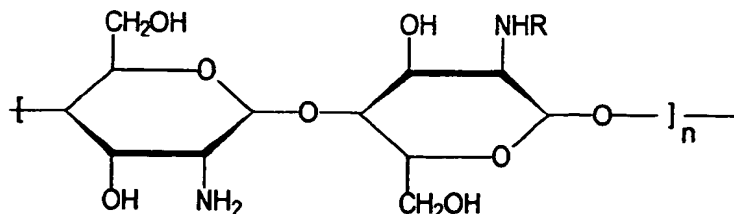
#### ► Amphotere und kationische Emulgatoren

**[0039]** Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylaminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkyl-sarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Schließlich kommen auch Kationentenside als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

**[0040]** In der Regel werden die Emulgatoren in solchen Mengen eingesetzt, dass ihr Anteil an den fertigen Mikrokapseln 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,25 bis 2 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% beträgt.

Chitosane

[0041] Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden - idealisierten - Monomerbaustein enthalten:



[0042] Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-232). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in *HAPPI* **27**, 57 (1990), O. Skaugrud in *Drug Cosm. Ind.* **148**, 24 (1991) und E. Onsoyen et al. in *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **117**, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus *Makromol. Chem.* **177**, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung **FR 2701266 A** bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4442987 A1** und **DE 19537001 A1** (Henkel) offenbart werden und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen und/oder eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% besitzen. Aus Gründen der besseren Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel in Form ihrer Salze, vorzugsweise als Glycolate eingesetzt. In der Regel werden die Chitosane in solchen Mengen eingesetzt, dass ihr Anteil an den fertigen Mikrokapseln 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 und insbesondere 15 bis 20 Gew.-% beträgt.

Poly(meth)acrylate

[0043] Für die Bildung der äußeren Hülle eignen sich Homo- und Copolymere der Acryl- und/oder Methacrylsäure, die beispielsweise ein Molekulargewicht von 1.000 bis 200.000, vorzugsweise 5.000 bis 100.000 und insbesondere 10.000 bis 50.000 Dalton aufweisen und gegebenenfalls vernetzt vorliegen. Typische Beispiel für geeignete Handelsprodukte sind die Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich, Synthalene® von Sigma, Keltrol-Typen von Kelco, Sepigel-Typen von Seppic sowie Salcare-Typen von Allied Colloids. Besonders bevorzugt ist der Einsatz des Produktes Carbopole® ETD 2020 von Goodrich, eines C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-alkylvernetzten Polyacrylats. In der Regel werden die Poly(meth)acrylate in solchen Mengen eingesetzt, dass ihr Anteil an den fertigen Mikrokapseln 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 und insbesondere 15 bis 20 Gew.-% beträgt.

Herstellverfahren

[0044] Zur Herstellung der neuen Mikrokapseln stellt man üblicherweise zunächst eine erste wässrige Carboxymethylcelluloselösung, welche weitere Zusatzstoffe, wie z.B. Konservierungsmittel und Antioxidantien enthalten kann und vorzugsweise sauer, beispielsweise auf einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5 eingestellt ist. Parallel wird eine wässrige Lösung oder Dispersion des Wirkstoffes hergestellt. In beiden Zubereitungen - oder auch nur in einer von ihnen - können Emulgatoren enthalten sein, welche die Aufgaben haben, bei der folgenden Mischung die Bildung der Emulsion, bei der es sich in der Regel um eine O/W-Emulsion handelt, zu fördern. Diese Emulsion - auch als Matrix bezeichnet - wird nun tropfenweise und unter starker Scherung mit der wässrigen Lösung des Chitosansalzes in Kontakt gebracht, wobei die innere Hülle gebildet und der Wirkstoff verkapselt wird. Anschließend wird die wässrige Zubereitung mit einer Poly(meth)acrylatlösung versetzt, wobei die freien Amingruppen des Chitosans dann mit den anionischen Grup-

pen des Polymers abreagieren, wodurch dann die äußere Hülle geformt wird. Alternativ können die Poly(meth)acrylate auch im ersten Schritt zur Bildung der inneren Hülle dienen und die Alginate bzw. Carboxymethylcellulose dann zur Ausformung der äußeren Hülle eingesetzt werden. Hierzu bedarf es im wesentlichen nur des molaren Austausches der beiden Polymertypen. Grundsätzlich ist es weiter möglich, die so entstandenen Mikrokapseln mit doppelter Hülle aufs neue mit wäßriger Chitosanlösung zu versetzen, um eine dritte Hülle herzustellen.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

[0045] Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen die Verwendung der Mikrokapseln zur Herstellung von kosmetischen bzw. pharmazeutischen Zubereitungen sowie textilen Flächengebilden, wie Garnen, Fasern oder entsprechenden Endprodukten, die die Kapseln in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% enthalten können.

#### Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

[0046] Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholischen und wässrig/alkoholischen Lösungen, Emulsionen, Wachs/ Fett-Massen, Stiftpräparaten, Pudern oder Salben dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten. Die entsprechenden Zusatzstoffe sind bereits in den Kapiteln Wirkstoffe/Emulgatoren erläutert worden, so dass auf eine Wiederholung an dieser Stelle verzichtet werden kann.

#### Textilien

[0047] Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können analog zum Einsatz bei natürlichen Keratinfasern auch zur Ausrüstung von Textilien dienen, obschon hier der Schwerpunkt in der Verbesserung des Flammschutzes liegt. In gleicher Weise können die Garne ausgerüstet werden, indem man die Mikrokapseln beispielsweise als Bestandteile von Spulölen oder Spinnfaserpräparationen aufbringt. Demzufolge eignen sich die Mikrokapseln zur Ausrüstung aller textiler Flächengebilde. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Mikrokapseln neben den Flammschutzmitteln noch fettlösliche Farbstoffe, wie beispielsweise Beta-Carotine oder Tocopherole, die dann als Indikatoren dafür dienen können, dass die Kapseln vom Gewebe aufgenommen worden sind.

#### Beispiele

[0048] Alle Mengenangaben in den folgenden Beispielen beziehen sich auf die Zusammensetzung des Endproduktes; die Differenz zu 100 Gew.-% wird durch den Wasseranteil gebildet.

[0049] **Beispiel 1.** In einem ersten Reaktionsgefäß wurden 0,5 Gew.-% Konservierungsmittel (Phenonip®) und 25 Gew.-% Carboxymethylcellulose in Wasser dispergiert und auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt. In einem zweiten Gefäß wurde eine Mischung von 10 Gew.-% Retinol, 0,25 Gew.-% Sorbitanmonolaurat+20EO (Eumulgin® SML20), 0,25 Gew.-% Sorbitanmonooleat (Dehymuls® SMO) und 1 Gew.-% BHT hergestellt und der ersten Mischung zugegeben, wobei eine O/W-Emulsion entstand. Unter Rühren wurde die Emulsion tropfenweise mit einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Chitosanglycolat (Hydagen® CMF) versetzt, wobei sich durch Reaktion des Chitosans mit der Carboxymethylcellulose eine erste Kapselhülle bildete. Anschließend wurde eine 3 Gew.-%ige Polyacrylatlösung (Carbopol® ETD 2020, Fa. Goodrich) hergestellt und in einer Menge von 20 Gew.-% der Zubereitung mit den ersten Mikrokapseln zugesetzt, wobei sich durch Reaktion des Polyacrylats mit den freien Aminogruppen des Chitosans eine zweite Hülle bildet. Der Mikrokapselgehalt der Zubereitung betrug ca. 80 Gew.-%.

[0050] **Beispiel 2.** In einem ersten Reaktionsgefäß wurden 0,5 Gew.-% Konservierungsmittel (Phenonip®) und 25 Gew.-% Natriumalginat in Wasser dispergiert und auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt. In einem zweiten Gefäß wurde eine Mischung von 10 Gew.-% Panthenol, 20 Gew.-% Sorbitanmonolaurat+20EO (Eumulgin® SML20), 0,25 Gew.-% Cetearyl Glucosides und 1 Gew.-% BHT hergestellt und der ersten Mischung zugegeben, wobei eine O/W-Emulsion entstand. Unter Rühren wurde die Emulsion tropfenweise mit einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Chitosanglycolat (Hydagen® CMF) versetzt, wobei sich durch Reaktion des Chitosans mit der Carboxymethylcellulose eine erste Kapselhülle bildete. Anschließend wurde eine 3 Gew.-%ige Polyacrylatlösung (Carbopol® ETD 2020, Fa. Goodrich) hergestellt und in einer Menge von 20 Gew.-% der Zubereitung mit den ersten Mikrokapseln zugesetzt, wobei

sich durch Reaktion des Polyacrylats mit den freien Aminogruppen des Chitosans eine zweite Hülle bildet. Der Mikrokapselgehalt der Zubereitung betrug ca. 80 Gew.-%

[0051] **Beispiel 3.** In einem ersten Reaktionsgefäß wurden 0,5 Gew.-% Konservierungsmittel (Phenonip®) und 25 Gew.-% Polyacrylat (Carbopol® ETD 2020, Fa. Goodrich) in Wasser dispergiert und auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt. In einem zweiten Gefäß wurde eine Mischung von 10 Gew.-% Retinol, 0,25 Gew.-% Sorbitanmonolaurat+20EO (Eumulgin® SML20), 0,25 Gew.-% Sorbitanmonooleat (Dehymuls® SMO) und 1 Gew.-% BHT hergestellt und der ersten Mischung zugegeben, wobei eine O/W-Emulsion entstand. Unter Rühren wurde die Emulsion tropfenweise mit einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Chitosanglycolat (Hydagen® CMF) versetzt, wobei sich durch Reaktion des Chitosans mit dem Polyacrylat eine erste Kapselhülle bildete. Anschließend wurde eine 1 Gew.-%ige Carboxymethylcelluloselösung hergestellt und in einer Menge von 20 Gew.-% der Zubereitung mit den ersten Mikrokapseln zugesetzt, wobei sich durch Reaktion des CMC mit den freien Aminogruppen des Chitosans eine zweite Hülle bildet. Der Mikrokapselgehalt der Zubereitung betrug ca. 80 Gew.-%

[0052] Formulierungsbeispiele sind der nachstehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%)											
Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	-	-	-	-	-	-	38,0	38,0	25,0	-	20
Texapon® SB 3 D-sodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	
Plantacare® 818 Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	7,0	7,0	6,0	-	25
Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0	
Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	
Dehyquart® A Cetyltrimonium Chloride	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	-	-	-	-	30
Dehyquart® L® 80 Dicocoylmethylethoxymonium Methosulfate (and) Propylenglycol	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	-	-	-	-	
Eumulgin® B2 Cetcareth-20	0,8	0,8	-	0,8	-	1,0	-	-	-	-	35
Eumulgin® VL 75 Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Polyhydroxystearate (and) Glycerin	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-	
Lanette® O Cetylalcohol	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5	-	-	-	-	40
Cutina® GMS Glyceryl Stearate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	-	-	-	-	
Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	
Cetiol® PGL Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-	45
Cetiol® V Decyl Olcate	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	
Eutanol® G Octyldodecanol	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	
Nutrilan® Keratin W Hydrolyzed Keratin	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	50
Lamesoft® LMG Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	3,0	2,0	4,0	-	
Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0	55

EP 1 247 568 A1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%)										
Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Generak® 122 N Soja Sterol	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
Panthenol-Mikrokapseln gemäß Bsp. 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Hydagen® CMF Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Copherol® 1250 Tocopherol Acetate	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Arlypon® F Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	1,0	-
Sodium Chloride	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5
(1-4) Haarspülung, (5-6) Haarkur, (7-8) Duschbad, (9) Duschgel, (10) Waschlotion										

Tabelle 1

Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Forts.										
Zusammensetzung (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
Texapon® K 14 S Sodium Myreth Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	23,0
Texapon® SB 3 Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
Plantacare® 818 Coco Glucosides	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
Plantacare® 2000 Decyl Glucoside	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	40,0	-	-	16,0	17,0	-	-
Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0
Eumulgin® B1 Ceteareth-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Eumulgin® B2 Ceteareth-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Monomuls® 90-L 12 Glyceryl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Eutanok® G Octyldodecanol	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
Nutrilan® Keratin W Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
Nutrilan® I Hydrolyzed Collagen	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-

Tabelle 1 (fortgesetzt)

<b>Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Forts.</b>										
<b>Zusammensetzung (INCI)</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
<b>Lamesoft® 156</b> Hydrogenated Tallow Glyceride (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
<b>Gluadin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
<b>Panthenol-Mikrokapseln gemäß Bsp.2</b>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
<b>Glycerin (86.Gew.-%ig)</b>	-	5,0	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-
(11-14) Duschbad "Two-in-One", (15-20) Shampoo										

Tabelle 1

<b>Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Forts.</b>										
<b>Zusammensetzung (INCI)</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	-	30,0	30,0	-	25,0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	-	10,0	-	-	20,0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	22,0	-	5,0	22,0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	15,0	10,0	15,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-
<b>Emulgade® SE</b> Glyceryl Sterate (and) Ceteareth 12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	-	-	-	-	-	5,0	5,0	4,0	-	-
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
<b>Monomuls® 90-O 18</b> Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	2,0	-	-	2,0	5,0	-	-	-	-	2,0
<b>Cetiol® OE</b> Dicaprylyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	6,0
<b>Cetiol® PGL</b> Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	3,0	10,0	9,0

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Forts.											
Zusammensetzung (INCI)		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5	Cetiol® SN Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
	Cetiol® V Decyl Oleate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
	Myritol® 318 Coco Caprylate Caprate	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
10	Bees Wax	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	5,0
	Nutrilan® Elastin E20 Hydrolyzed Elastin	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
	Nutrilan® I-50 Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-	-
15	Gluadin® AGP Hydrolyzed Wheat Gluten	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-
	Gluadin® WK Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0	-	-	-	0,5	0,5
	Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
20	Arlipon® F Laureth-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Panthenol-Mikrokapseln gemäß Bsp.2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Hydagen® CMF Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
25	Magnesium Sulfate Hepta Hydrate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
	Glycerin (86 Gew.-%ig)	-	-	-	-	-	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0
	(21-25) Schaumbad, (26) Softcreme, (27, 28) Feuchtigkeitemulsion, (29, 30) Nachtcreme										

Tabelle 1

35

Tabell 1

Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) — Forts.										
Zusammensetzung (INCI)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	4,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Diisostearate	2,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Emulgade® PL 68/50 Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4,0	-	-	-	3,0	-
Eumulgin®B2 Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
Tegocare® PS Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	3,0	-	-	-	4,0	-	-	-
Eumulgin VL 75 Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	-	-	-	3,5	-	-	2,5	-
Bees Wax	3,0	2,0	5,0	2,0	-	-	-	-	-	-
Cutina® GMS Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-	4,0
Lanette® O Cetearyl Alcohol	-	-	2,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	1,0

40

45

50

55

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) — Forts.										
Zusammensetzung (INCI)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Antaron® V 216 PVP / Hexadecene Copolymer	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	2,0
Myritol® B18 Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	8,0	6,0	6,0	-	5,0	5,0
Finsolv® TN C12/15 Alkyl Benzoate	-	6,0	-	2,0	-	-	3,0	-	-	2,0
Cetiol® J 600 Oleyl Erucate	7,0	4,0	3,0	5,0	4,0	3,0	3,0	-	5,0	4,0
Cetiol® OE Dicaprylyl Ether	3,0	-	6,0	8,0	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	6,0
Mineral Oil	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	1,0	-	-
Cetiol® PGL Hexadecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	7,0	3,0	7,0	4,0	-	-	-	1,0	-
Bisabolol	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Panthenol-Mikrokapseln gemäß Bsp. 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Hydagen® CMF Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Copherol® F 1300 Tocopherol / Tocopheryl Acetate	0,5	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	0,5	2,0
Neo Heliopan® Hydro Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3,0	-	-	3,0	-	-	2,0	-	2,0	-
Neo Heliopan® 303 Octocrylene	-	5,0	-	-	-	4,0	5,0	-	-	10,0
Neo Heliopan® BB Benzophenone-3	1,5	-	-	2,0	1,5	-	-	-	2,0	-
Neo Heliopan® E 1000 Isoamyl p-Methoxycinnamate	5,0	-	4,0	-	2,0	2,0	4,0	10,0	-	-
Neo Heliopan® AV Octyl Methoxycinnamate	4,0	-	4,0	3,0	2,0	3,0	4,0	-	10,0	2,0
Uvinul® T 150 Octyl Triazone	2,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0
Zinc Oxide	-	6,0	6,0	-	4,0	-	-	-	-	5,0
Titanium Dioxide	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
Glycerin (86 Gew.-%ig)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
(31) W/O-Sonnenschutzcreme, (32-34) W/O-Sonnenschutzlotion, (35, 38, 40) O/W-Sonnenschutzlotion										

## Patentansprüche

1. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bestehend aus einer doppelten Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man

(a1) aus Wirkstoffen und wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen eine O/W-Emulsion herstellt,

(a2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und

(a3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Poly(meth)acrylatlösung versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird,

oder

(b1) aus Wirkstoffen und wässrigen Poly(meth)acrylatlösungen eine O/W-Emulsion herstellt,

(b2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und

(b3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bestehend aus einer doppelten Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, bei dem man

(a1) aus Wirkstoffen und wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen eine O/W-Emulsion herstellt,

(a2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und

(a3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Poly(meth)acrylatlösung versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird,

oder

(b1) aus Wirkstoffen und wässrigen Poly(meth)acrylatlösungen eine O/W-Emulsion herstellt,

(b2) die so gebildete Matrix mit einer wässrigen Chitosanlösung in Kontakt bringt und die innere Hülle bildet, und

(b3) diese Zubereitung dann mit einer wässrigen Lösungen von anionischen Polymeren vom Typ der Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen versetzt, wobei die äußere Hülle gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Wirkstoffe einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Tensiden, kosmetischen Ölen, Perlglanzwachsen, Stabilisatoren, biogenen Wirkstoffen, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmitteln, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Konservierungsmitteln, Insektenrepellentien, Selbstbräunern, Parfümölen, Aromen und Farbstoffen sowie Brandschutzmitteln.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und/oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Wirkstoffe in solchen Mengen einsetzt, dass diese bezogen auf die Mikrokapseln einen Gehalt von 1 bis 25 Gew.-% ausmachen.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Alginat und/oder Carboxymethylcellulosen in solchen Mengen einsetzt, dass diese bezogen auf die Mikrokapseln einen Gehalt von 20 bis 40 Gew.-% ausmachen.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zur Herstellung der Matrix weiterhin Emulgatoren einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Emulgatoren in solchen Mengen einsetzt, dass diese bezogen auf die Mikrokapseln einen Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% ausmachen.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Chitosane einsetzt, die ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Chitosane in solchen Mengen einsetzt, dass diese bezogen auf die Mikrokapseln einen Gehalt von 5 bis 30 Gew.-% ausmachen.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Polyacrylate und/oder Polymethacrylate mit Molekulargewichten im Bereich von 1.000 bis 200.000 Dalton einsetzt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Poly(meth)acrylate in solchen Mengen einsetzt, dass diese bezogen auf die Mikrokapseln einen Gehalt von 5 bis 30 Gew.-% ausmachen.

11. Verwendung von Mikrokapseln nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeuti-

schen Zubereitungen.

12. Verwendung von Mikroapseln nach Anspruch 1 zur Herstellung von textilen Flächegebilden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 10 8374

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 5 855 826 A (LEE' CHUNG NAM ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) * das ganze Dokument *	1-12	B01J13/02 B01J13/10 B01J13/20
A	EP 0 970 623 A (K D PHARMA BEXBACH GMBH) 12. Januar 2000 (2000-01-12) * das ganze Dokument *	1-12	
A	US 5 985 354 A (CHICKERING III DONALD E ET AL) 16. November 1999 (1999-11-16) * Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 65 *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B01J A61K D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>31. August 2001</b>	Prüfer <b>Willsher, C</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE:</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  C : nichtschriftliche Offenbarung  I : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  t : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 C3 82 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 8374

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5855826 A	05-01-1999	KR 173445 B	01-02-1999
		JP 10101526 A	21-04-1998
EP 0970623 A	12-01-2000	DE 19830375 A	13-01-2000
		NO 992403 A	10-01-2000
		US 6234464 B	22-05-2001
US 5985354 A	16-11-1999	KEINE	

EP FORM P. 461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82